

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-340532  
(43)Date of publication of application : 08.12.2000

---

(51)Int.CI. H01L 21/304  
B24B 37/00  
C09K 3/14  
H01L 21/306

---

(21)Application number : 11-151179 (71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP  
(22)Date of filing : 31.05.1999 (72)Inventor : IMAI HIROYUKI  
SEKIGUCHI MASAHIRO

---

## (54) SLURRY FOR POLISHING AND POLISHING METHOD USING THE SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To remove unwanted impurities without causing surface defects and flatten the surface of a metal layer or a metal thin film at a faster polishing speed by setting a solvent to ultrapure water oxidizing water in polishing slurry, that contains a polishing particle and a solvent for polishing a metal layer or a metal thin film.

**SOLUTION:** Ultrapure water oxidizing water is used as a solvent. The oxidizing water is water generated at an anode side by performing the electrolysis of ultrapure water, water being generated at the anode side by performing the electrolysis of ultrapure water where acid is added, water obtained by dissolving an ozone gas into the ultrapure water, or water obtained by dissolving the ozone gas into the ultrapure water where the acid is added. The pH of the oxidation water is preferably 0.5-7, further preferably 2.5-5.0. When the pH is less than 0.5, the progress of the corrosion of the metal layer or the metal thin film becomes fast, and the occurrence of surface defects and surface roughness becomes large. Also, when the pH exceeds 7, no metal constituents are dissolved, each of which is not desirable.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-340532  
(P2000-340532A)

(43)公開日 平成12年12月8日 (2000.12.8)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マークコード(参考)
H 01 L 21/304	6 2 2	H 01 L 21/304	6 2 2 D 3 C 0 5 8
B 24 B 37/00		B 24 B 37/00	H 5 F 0 4 3
C 09 K 3/14	5 5 0	C 09 K 3/14	5 5 0 Z
H 01 L 21/306		H 01 L 21/306	M

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-151179

(22)出願日 平成11年5月31日 (1999.5.31)

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 今井 浩之

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社総合研究所内

(72)発明者 関口 昌宏

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社総合研究所内

(74)代理人 100085372

弁理士 須田 正義

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 研磨用スラリー及びこれを用いた研磨方法

(57)【要約】

【課題】 不必要な不純物を表面欠陥を起こすことなく  
除去し、かつ金属層又は金属薄膜の表面をより速い研磨  
速度でより平坦にする。

【解決手段】 半導体装置の金属層又は金属薄膜を研磨  
する研磨用スラリーである。このスラリーは研磨粒子と  
超純水の酸化性水から成る溶媒を含む。この酸化性水は  
超純水を電解して陽極側に生じた水であるか、酸を添加  
した超純水を電解して陽極側に生じた水であるか、超純  
水にオゾンガスを溶解させて得られた水であるか、又は  
酸を添加した超純水にオゾンガスを溶解させて得られた  
水である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 研磨粒子及び溶媒を含み、金属層又は金属薄膜を研磨する研磨用スラリーにおいて、溶媒が超純水の酸化性水であることを特徴とする研磨用スラリー。

【請求項2】 酸化性水のpHが0.5～7である請求項1記載の研磨用スラリー。

【請求項3】 酸化性水が超純水を電解して陽極側に生じた水である請求項2記載の研磨用スラリー。

【請求項4】 酸化性水が酸を添加した超純水を電解して陽極側に生じたpH0.5～7の水である請求項3記載の研磨用スラリー。

【請求項5】 酸化性水が超純水にオゾンガスを溶解させて得られた水である請求項1記載の研磨用スラリー。

【請求項6】 酸化性水が酸を添加した超純水にオゾンガスを溶解させて得られたpH0.5～7の水である請求項5記載の研磨用スラリー。

【請求項7】 研磨粒子がフュームドシリカ、フュームドアルミナ、コロイダルシリカ、アルミナ、シリカ、チタニア、酸化セリウム及びジルコニアからなる群より選ばれた1種又は2種以上の混合物或いは2種以上の化合物である請求項1ないし6いずれか記載の研磨用スラリー。

【請求項8】 酸化剤を更に含み；前記酸化剤が過酸化水素；過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過臭素酸塩；過塩素酸塩；過ヨウ素酸塩；塩素酸塩；過マンガン酸塩；過酸化物塩；硝酸塩；硫酸塩；ホスホニウム塩；アンモニウム塩；第四級アンモニウム塩；クエン酸塩；エチレンジアミン四酢酸塩；フェリシアン化カリウム等の鉄錯塩；その他の酸化性金属塩及び酸化性金属錯体からなる群より選ばれた1種又は2種以上の混合物である請求項1ないし7いずれか記載の研磨用スラリー。

【請求項9】 pH調整剤を更に含み、前記pH調整剤が有機酸又は無機酸である請求項1ないし8いずれか記載の研磨用スラリー。

【請求項10】 絶縁膜と金属層又は金属薄膜を有する半導体基板の前記金属層又は金属薄膜を研磨する方法において、

研磨粒子と超純水の酸化性水からなる溶媒を含む研磨用スラリーを用いて前記基板上の前記金属層又は金属薄膜を研磨することを特徴とする研磨方法。

【請求項11】 金属層又は金属薄膜がタングステン、アルミニウム、銅、チタン及びこれらの合金からなる群より選ばれた請求項10記載の研磨方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、集積回路等の半導体装置を構成する金属層又は金属薄膜を始めとして、半導体材料や各種メモリーハードディスク材料の化学的・機械的研磨 (CMP : Chemical Mechanical Polishing)

g) に使用される研磨用スラリー及びこれを用いた研磨方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路を多層化する工程では、各種配線に使用される金属層又は金属薄膜の表面をより平坦化することが求められている。この平坦化する技術として、化学的・機械的研磨 (CMP) 技術が必須になってきている。このCMPは半導体装置の多層構造化に伴う金属層又は金属薄膜を含む基板表面の凹凸面を化学研磨剤等を使用し、機械的に削って平坦化する技術である。従来、この化学的・機械的研磨により金属層又は金属薄膜を研磨する研磨用スラリーとして、脱イオン水等の水系媒体、フュームドアルミナ等の研磨剤、過硫酸アンモニウム等の酸化剤、コハク酸等の有機酸を含むスラリー (特開平10-44047) が提案されている。また別の研磨用組成物として、窒化ケイ素微粉末、水、及びフュームドアルミナ又はフュームドシリカを含んでなる組成物 (特開平10-88111) や、水性コロイダルシリカゾル又はゲルの研磨剤と過硫酸塩の研磨促進剤からなる組成物 (特開平6-313164) などが開示されている。上記従来の研磨用スラリーや研磨用組成物を用いることにより、研磨速度の高速化と金属層又は金属薄膜の平坦化に関して一定の改善がみられ、不必要な不純物を表面欠陥を起こすことなく除去することができる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、半導体集積回路を多層化する工程では、より高品質で高い生産性を要求され、不必要的不純物を表面欠陥を起こすことなく除去した上で、金属層又は金属薄膜の研磨速度の高速化と平坦化の更なる向上が望まれている。本発明の目的は、不必要的不純物を表面欠陥を起こすことなく除去し、かつ金属層又は金属薄膜の表面をより速い研磨速度でより平坦にする研磨用スラリーを提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、研磨粒子及び溶媒を含み、金属層又は金属薄膜を研磨する研磨用スラリーにおいて、溶媒が超純水の酸化性水であることを特徴とする研磨用スラリーである。溶媒として超純水の酸化性水を使用することにより、金属層又は金属薄膜の表面に付着している有機汚染物質が除去されて清浄な表面が得られる。また金属を含有する過剰な酸化剤を用いることなく、処理された金属表面を酸化させ、これにより金属層の溶解が促進され、溶解した金属層を研磨粒子がはぎ取ることにより、高い研磨速度と均一で欠陥の少ない平面が得られる。酸化剤を用いないため、経時安定性が保たれる。また不純物として残存の可能性のある金属成分が残存しない。

【0005】請求項2に係る発明は、請求項1に係る発明であって、酸化性水のpHが0.5～7である研磨用

スラリーである。上記pHの範囲の酸化性水を使用することにより、金属表面の酸化が促進され、より高い研磨速度と均一で欠陥の少ない平面が得られる。

【0006】請求項3に係る発明は、請求項2に係る発明であって、酸化性水が超純水を電解して陽極側に生じた水である研磨用スラリーである。超純水を電解して陽極側に生じた水を酸化性水にすることにより、この水はオゾン濃度が高く、またpH調整剤を使用しなくても、酸化性水を0.5~7のpH値にすることができる。請求項4に係る発明は、請求項3に係る発明であって、酸化性水が酸を添加した超純水を電解して陽極側に生じた水である研磨用スラリーである。酸を添加した超純水を電解して陽極側に生じた水を酸化性水にすることにより、酸化性水を0.5~7のpH値にして、研磨速度と平坦化のバランスをとることができる。

【0007】請求項5に係る発明は、請求項1に係る発明であって、酸化性水が超純水にオゾンガスを溶解させて得られた水である研磨用スラリーである。超純水にオゾンガスを溶解させて得られた水は酸化性が高く、金属表面の酸化が促進され、より高い研磨速度と均一で欠陥の少ない平面が得られる。

【0008】請求項6に係る発明は、請求項5に係る発明であって、酸化性水が酸を添加した超純水にオゾンガスを溶解させて得られた水である研磨用スラリーである。酸を添加した超純水にオゾンガスを溶解した水は酸化性が高い上、酸化性水を0.5~7のpH値にして、研磨速度と平坦化のバランスをとることができる。

【0009】請求項7に係る発明は、請求項1ないし6いずれかに係る発明であって、研磨粒子がフュームドシリカ、フュームドアルミナ、コロイダルシリカ、アルミナ、シリカ、チタニア、酸化セリウム及びジルコニアからなる群より選ばれた1種又は2種以上の混合物或いは2種以上の化合物である研磨用スラリーである。これらの研磨粒子は極めて微粒であり、研磨中の引っ搔き傷、へこみ痕跡、くぼみなどの表面欠陥を避けることができる。フュームドシリカ、フュームドアルミナ、フュームドシリカ・アルミナ化合物又はコロイダルシリカが数十nmの粒径を有し、表面均一性が向上するため、好ましい。請求項8に係る発明は、請求項1ないし7いずれかに係る発明であって、酸化剤を更に含み、上記酸化剤が過酸化水素；過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過臭素酸塩；過塩素酸塩；過ヨウ素酸塩；塩素酸塩；過マンガン酸塩；過酸化物塩；硝酸塩；硫酸塩；ホスホニウム塩；アンモニウム塩；第四級アンモニウム塩；クエン酸塩；エチレンジアミン四酢酸塩；フェリシアン化カリウム等の鉄錯塩；その他の酸化性金属塩及び酸化性金属錯体からなる群より選ばれた1種又は2種以上の混合物である研磨用スラリーである。請求項9に係る発明は、請求項1ないし6いずれかに係る発明であって、pH調整剤を更に含み、上

記pH調整剤が有機酸又は無機酸である研磨用スラリーである。研磨用スラリーの品質をより一定に維持しつつ安定にするために、また金属膜又は金属薄膜の種類、加工条件に応じて公知の酸化剤、pH調整剤が更に添加される。

【0010】請求項10に係る発明は、絶縁膜と金属層又は金属薄膜を有する半導体基板の前記金属層又は金属薄膜を研磨する方法において、研磨粒子と超純水の酸化性水からなる溶媒を含む研磨用スラリーを用いて上記基板上の上記金属層又は金属薄膜を研磨することを特徴とする研磨方法である。請求項11に係る発明は、請求項10に係る発明であって、金属層又は金属薄膜がタングステン、アルミニウム、銅、チタン及びこれらの合金からなる群より選ばれた研磨方法である。

【0011】溶媒として超純水の酸化性水で基板上の金属層又は金属薄膜を研磨すると、これらの表面に付着している有機汚染物質が除去されて清浄な表面が得られる。また処理された金属表面の酸化が生じ、これにより金属層の溶解が促進され、溶解した金属層を研磨粒子がはぎ取ることにより、高い研磨速度と均一で欠陥の少ない平面が得られる。

### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明の研磨用スラリーを構成する溶媒の原料として使用される超純水は超純水製造装置により水中の懸濁物質、溶解物質及び不純物を高効率に取除いた極めて高純度の水を意味する。本発明では、溶媒として超純水の酸化性水が使用される。この酸化性水は超純水を電解して陽極側に生じた水であるか、酸を添加した超純水を電解して陽極側に生じた水であるか、超純水にオゾンガスを溶解させて得られた水であるか、又は酸を添加した超純水にオゾンガスを溶解させて得られた水である。上記酸化性水のpHは好ましくは0.5~7、更に好ましくは2.5~5.0である。pHが0.5未満であると金属層又は金属薄膜の腐食の進行が速く、表面欠陥の発生や表面粗さが大きくなり、またpHが7を超えると金属成分が溶解せず、それぞれ好ましくない。

【0013】研磨用スラリーを構成する研磨粒子としてはフュームドシリカ、フュームドアルミナ、コロイダルシリカ、アルミナ、シリカ、チタニア、酸化セリウム及びジルコニアからなる群より選ばれた1種又は2種以上の混合物或いは2種以上の化合物が挙げられる。フュームドシリカ及びフュームドアルミナは気相合成法により製造され、コロイダルシリカは湿式法により製造される。これらの研磨粒子は好ましくは10~1000m<sup>2</sup>/gの表面積を有する。この表面積はBET法と称される「S.Brunauer, P.H.Emmet, and Teller, J.Am. Chemical Society, Vol60, 309頁, 1938年」の方法で測定した値である。また上記研磨粒子の一次粒径は好ましくは100nm以下である。研磨用スラリーは好ましくは

更に酸化剤を含む。酸化剤としては過酸化水素；過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過臭素酸塩；過塩素酸塩；過ヨウ素酸塩；塩素酸塩；過マンガン酸塩；過酸化物塩；硝酸塩；硫酸塩；ホスホニウム塩；アンモニウム塩；第四級アンモニウム塩；クエン酸塩；エチレンジアミン四酢酸塩；フェリシアン化カリウム等の鉄錯塩；その他の酸化性金属塩及び酸化性金属錯体からなる群より選ばれた1種又は2種以上の混合物が挙げられる。また研磨用スラリーは好みしくは更にpH調整剤を含む。pH調整剤としては酢酸、アジピン酸、ギ酸、リンゴ酸、マレイン酸、マロン酸、シュウ酸、クエン酸、コハク酸、酒石酸、フタル酸、フマル酸、ラウリン酸、グルタル酸、グルコン酸、グリコール酸、ステアリン酸、プロピオン酸等の有機酸又は硫酸、リン酸、硝酸、塩酸等の無機酸が挙げられる。これらの酸は1種でも2種以上の混合でも構わない。本発明の研磨用スラリーが研磨する金属層又は金属薄膜を形成する金属としてはタンクステン、アルミニウム、銅、チタン又はこれらの合金が挙げられる。研磨用スラリーに対して更に界面活性剤をスラリーの分散安定化のために添加してもよい。界面活性剤はアニオン系、カチオン系、ノニオン系又は両性系を含む。

#### 【0014】

【実施例】次に本発明の実施例を比較例とともに説明する。

＜実施例1＞BET法で測定された表面積が $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ であるフュームドシリカ5.0重量%と、残部の酸化性水（超純水を電解して陽極側に生じたpHが6.8の水）とにより研磨用スラリーを調製した。調製したスラリーの組成を表1に示す。またこのスラリーを使用してタンクステンから成る被研磨層（金属層）を化学的・機械的研磨したときの研磨条件とその結果を表2に示す。表2において、研磨圧力は研磨パッドにより被研磨層に加えられる圧力を示し、相対速度は被研磨層における研磨パッドとの相対的な速度を示す。また研磨速度は単位時間当たりの被金属層の厚さの減少量により求めた。

＜実施例2＞酸化性水にpH調整剤として硫酸を添加してそのpHを2.5に調整した。これ以外は実施例1と同様にして研磨用スラリーを調製した。調製したスラリーの組成を表1に、研磨の条件とその結果を表2にそれぞれ示す。

#### 【0015】＜実施例3＞BET法で測定された表面積

が $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ であるフュームドシリカ5.0重量%と、過硫酸アンモニウム0.5重量%と、残部の酸化性水（超純水を電解して陽極側に生じたpHが6.8の水）とにより研磨用スラリーを調製した。この調製前に酸化性水のpHが2.5となるように酸化性水にpH調整剤として硫酸を添加した。調製したスラリーの組成を表1に、研磨の条件とその結果を表2にそれぞれ示す。

＜実施例4＞酸化性水にpH調整剤として硝酸を添加して、そのpHを2.5に調整したことを除いては実施例3と同様にして研磨用スラリーを調製した。調製したスラリーの組成を表1に、研磨の条件とその結果を表2にそれぞれ示す。

＜実施例5＞酸化性水にpH調整剤としてクエン酸を添加して、そのpHを4.5に調整したことを除いては実施例3と同様にして研磨用スラリーを調製した。調製したスラリーの組成を表1に、研磨の条件とその結果を表2にそれぞれ示す。

【0016】＜実施例6＞酸化剤の過硫酸アンモニウムの使用量を1.0重量%に変更したことを除いては実施例3と同様にして研磨用スラリーを調製した。調製したスラリーの組成を表1に、研磨の条件とその結果を表2にそれぞれ示す。

＜実施例7＞酸化剤として過酸化水素を使用したことを除いては実施例3と同様にして研磨用スラリーを調製した。調製したスラリーの組成を表1に、研磨の条件とその結果を表2にそれぞれ示す。

＜実施例8＞酸化剤として過ヨウ素酸カリウムを使用したことを除いては実施例3と同様にして研磨用スラリーを調製した。調製したスラリーの組成を表1に、研磨の条件とその結果を表2にそれぞれ示す。

＜実施例9＞BET法で測定された表面積が $13.0\text{ m}^2/\text{g}$ であるフュームドシリカを研磨剤として使用したことを除いては実施例3と同様にして研磨用スラリーを調製した。調製したスラリーの組成を表1に、研磨の条件とその結果を表2にそれぞれ示す。

【0017】＜比較例1＞溶媒として超純水を使用し、酸化剤の過硫酸アンモニウムの使用量を3.0重量%としたことを除いては実施例1と同様にして研磨用スラリーを調製した。調製したスラリーの組成を表1に、研磨の条件とその結果を表2にそれぞれ示す。

#### 【0018】

#### 【表1】

	溶媒	研磨剤 (フュームドシリカ)		酸化剤		pH調整剤	pH
		wt%	㎟²/g	品名	wt%		
実施例1	酸化性水	5.0	50	—	0	なし	6.8
実施例2	酸化性水	5.0	50	—	0	硝酸	2.5
実施例3	酸化性水	5.0	50	過硫酸アンモニウム	0.5	硫酸	2.5
実施例4	酸化性水	5.0	50	過硫酸アンモニウム	0.5	硝酸	2.5
実施例5	酸化性水	5.0	50	過硫酸アンモニウム	0.5	クエン酸	4.5
実施例6	酸化性水	5.0	50	過硫酸アンモニウム	1.0	硫酸	2.5
実施例7	酸化性水	5.0	50	過酸化水素	0.5	硫酸	2.5
実施例8	酸化性水	5.0	50	過ヨウ素酸カリウム	0.5	硫酸	2.5
実施例9	酸化性水	5.0	130	過硫酸アンモニウム	0.5	硫酸	2.5
比較例1	超純水	5.0	50	過硫酸アンモニウム	3.0	硫酸	2.5

【0019】

【表2】

	溶媒	被研磨層	研磨圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	相対速度 (cm/sec)	研磨速度 (Å/min)	平坦度 (%)
実施例 1	酸化性水	タンク'ステン	5	135	2000	4.0
実施例 2	酸化性水	タンク'ステン	5	135	2800	5.0
実施例 3	酸化性水	タンク'ステン	5	135	3300	5.0
実施例 4	酸化性水	タンク'ステン	5	135	3000	7.0
実施例 5	酸化性水	タンク'ステン	5	135	3800	4.0
実施例 6	酸化性水	タンク'ステン	5	135	3300	10.0
実施例 7	酸化性水	タンク'ステン	5	135	3000	8.0
実施例 8	酸化性水	タンク'ステン	5	135	4200	10.0
実施例 9	酸化性水	タンク'ステン	5	135	3200	4.0
比較例 1	超純水	タンク'ステン	5	135	1200	12.0

【0020】表1及び表2より明らかのように、溶媒として超純水の酸化性水を使用する本発明の実施例1～9の研磨用スラリーは、溶媒として超純水を使用する比較例1の研磨用スラリーと比べて、被研磨層の研磨速度が高く、平坦度が小さいことが判る。

【0021】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の研磨用スラリーは研磨粒子と超純水の酸化性水である溶媒を含むため、金属層又は金属薄膜を平坦化する能力が大きく、研磨速度が速い。従って、集積回路等の半導体装置を構成する金属層又は金属薄膜の化学的・機械的研磨をより高品質かつ高効率で行うことができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 3C058 AA07 CB01 CB03 CB10 DA02  
DA12 DA17  
5F043 AA26 BB30 DD16 DD30 FF07  
GG03 GG10